

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-013225

(43)Date of publication of application : 14.01.1997

(51)Int.Cl.

D01F 8/06  
A01N 25/12  
A01N 59/16  
A61L 2/16  
D01D 5/24  
D01D 5/34  
D01F 1/10  
D01F 8/14

(21)Application number : 07-161989

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 28.06.1995

(72)Inventor : MATOBA YOSHIYUKI

### (54) SHEATH-CORE TYPE DEODORANT AND ANTIMICROBIAL CONJUGATE FIBER

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a sheath-core type deodorant and antimicrobial conjugate fiber excellent in a deodorizing property and an antimicrobial property, having high washing durability, and further excellent in heat resistance, abrasion resistance and dyeability.

**CONSTITUTION:** The sheath-core type deodorant and antimicrobial conjugate fiber comprises a core component comprising an olefinic polymer containing a deodorant in an amount of  $\geq 3\text{wt.}\%$  based on the whole amount of the conjugate fiber, and a sheath component comprising a thermoplastic polymer which contains an antimicrobial agent in an amount of  $\geq 0.1\text{wt.}\%$  based on the whole amount of the conjugate fiber and inorganic fine particles in an amount of  $0.75\text{--}10\text{wt.}\%$  based on the polymer of the sheath component, and which has a melting point of  $\geq 200^\circ\text{C}$ . The core component is preferably a sheath-core type hollow conjugate fiber having a hollow part in the fiber axial direction.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-13225

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 8/06			D 0 1 F 8/06	
A 0 1 N 25/12	1 0 1		A 0 1 N 25/12	1 0 1
59/16			59/16	A
A 6 1 L 2/16			A 6 1 L 2/16	A
D 0 1 D 5/24			D 0 1 D 5/24	C
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-161989

(22) 出願日 平成7年(1995)6月28日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 的場 善行

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会  
社松山事業所内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 芯鞘型消臭抗菌性複合繊維

(57) 【要約】

【目的】 消臭性、抗菌性に優れ、高い洗濯耐久性を有すると共に、耐熱性、耐摩耗性、染色性にも優れた芯鞘型消臭抗菌性複合繊維を提供する。

【構成】 消臭剤を複合繊維全体に対して3重量%以上含有するオレフィン系ポリマーからなる芯成分と、抗菌剤を複合繊維全体に対して0.1重量%以上、無機微粒子を鞘成分のポリマーに対して0.75~10重量%含有する融点が200℃以上の熱可塑性ポリマーからなる鞘成分とからなる芯鞘型消臭抗菌性複合繊維であり、芯成分が繊維軸方向に中空部を有する芯鞘型中空複合繊維であることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 消臭剤を複合繊維全体に対して3重量%以上含有するオレフィン系ポリマーからなる芯成分と、抗菌剤を複合繊維全体に対して0.1重量%以上、無機微粒子を鞘成分に対して0.75~10重量%含有する融点が200℃以上の熱可塑性ポリマーからなる鞘成分とからなることを特徴とする芯鞘型消臭抗菌性複合繊維。

【請求項2】 消臭剤が、酸化亜鉛と二酸化ケイ素とからなる緊密混合微粒子であり、その混合比率が1:3~3:1、混合粒子の平均一次粒子径が5~30nm、凝集平均粒子径が3μm以下である請求項1記載の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維。

【請求項3】 抗菌剤が、銀イオンを有効成分とする粒子径が3μm以下の抗菌性微粒子である請求項1又は2記載の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維。

【請求項4】 無機微粒子が、平均粒子径が1μm以下、最大粒子径が5μm以下の不活性無機微粒子である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維。

【請求項5】 芯成分と鞘成分の重量比が30:70~70:30である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維。

【請求項6】 芯成分が、繊維軸方向に中空部を有する請求項1ないし5のいずれか1項に記載の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維。

【請求項7】 中空率が5~35%である請求項6記載の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、優れた消臭、抗菌効果を有すると共に、その耐洗濯性、耐熱性、耐摩耗性及び染色性に優れ、衣料用途などのように、消臭、抗菌性能に加えて、アイロン掛けに耐えること、摩耗し難いこと及び濃色に染色できることが要求される分野に使用するのに適した芯鞘型消臭抗菌性繊維に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】合成繊維、特にポリエステル繊維、ポリアミド繊維等は、その優れた寸法安定性、耐候性、機械的特性、耐久性などの点から、衣料、詰物素材、産業資材等として不可欠のものとなっている。

【0003】これらの繊維には、その使用用途によって、更に特殊機能の付与が望まれていた。例えば、病院用布団、シーツ、カーベット等、悪臭を嫌う用途では、できるだけ原因となる悪臭を軽減させる性能を有することが望まれていた。

【0004】一方、我々の生活環境中には、さまざまな細菌、カビが存在しており、媒介物を経て人体や繊維に付着して繁殖し、皮膚障害を与えたり、繊維の変質、劣化現象を起こしたり、悪臭を放って不快感を与えたりす

る。特に合成繊維は、汗を吸収することが少ないため、該繊維を身につける場合、汗の付着した皮膚、衣料、詰物等に微生物が繁殖して腐敗現象を起こし、汗くさい臭いを生ずる。従って、より清潔で悪臭を漂わすことがなく、快適で衛生的な合成繊維製品の開発も望まれていた。

【0005】かかる観点から、合成繊維に消臭、抗菌性を付与する方法が、これまで数多く提案されている。なかでも、特開平6-228823号公報に記載されている熱可塑性ポリマー（特に、融点が200℃以上の熱可塑性ポリマー）からなる芯成分と、消臭剤（特に、酸化亜鉛と二酸化ケイ素とからなる緊密混合粒子）及び抗菌剤（特に、銀イオンを有効成分とする抗菌性微粒子）を含有するオレフィン系ポリマーからなる鞘成分とで構成された芯鞘型消臭抗菌性複合繊維は、優れた消臭、抗菌効果を示すと共に、耐洗濯性にも優れている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記芯鞘型消臭抗菌性複合繊維は、鞘成分がオレフィン系ポリマーで構成されているため、耐熱性が不十分で、アイロン掛けに耐えることができず、しかも耐摩耗性が劣り、更に染色した場合に白ぼけという現象が起こって、濃色に染色することが難しいという問題があり、衣料用途などに使用するには不適當であることがわかってきた。

【0007】従って、本発明は、優れた消臭、抗菌効果を示し、その耐洗濯性にも優れていると共に、耐熱性が良好で、アイロン掛けに十分耐えることができ、耐摩耗性にも優れ、染色した場合に白ぼけが起こらず、濃色に染色することができて、衣料用途にも十分に使用可能な消臭抗菌性繊維を提供することを課題とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、鞘成分を融点が200℃以上の熱可塑性ポリマー、芯成分を消臭剤含有オレフィン系ポリマーで構成し、鞘成分に抗菌剤と無機微粒子を添加すればよいことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明によれば、（1）消臭剤を複合繊維全体に対して3重量%以上含有するオレフィン系ポリマーからなる芯成分と、抗菌剤を複合繊維全体に対して0.1重量%以上、無機微粒子を鞘成分に対して0.75~10重量%含有する融点が200℃以上の熱可塑性ポリマーからなる鞘成分とからなることを特徴とする芯鞘型消臭抗菌性複合繊維、（2）消臭剤が、酸化亜鉛と二酸化ケイ素とからなる緊密混合微粒子であり、その混合比率が1:3~3:1、混合粒子の平均一次粒子径が5~30nm、凝集平均粒子径が3μm以下である上記（1）記載の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維、（3）抗菌剤が、銀イオンを有効成分とする粒子径が3

$\mu\text{m}$ 以下の抗菌性微粒子である上記(1)又は(2)記載の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維、(4)無機微粒子が、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下の不活性無機微粒子である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維、(5)芯成分と鞘成分の重量比が $30:70\sim70:30$ である上記

(1)ないし(4)のいずれかに記載の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維、(6)芯成分が、繊維軸方向に中空部を有する上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維、及び(7)中空率が $5\sim35\%$ である上記(6)記載の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維が提供される。

【0010】本発明の複合繊維の鞘成分を構成する融点が $200^\circ\text{C}$ 以上の熱可塑性ポリマーとしては、耐熱性、耐摩耗性及び染色性が良好で、溶融紡糸可能であれば、任意のものを用いることができるが、その好ましい例としては、ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートを主成分とするポリエステル、ナイロン6、ナイロン66又はメタキシレンジアミンナイロンを主成分とするポリアミドなどを挙げることができる。

【0011】一方、本発明の複合繊維の芯成分を構成するポリマーとしては、添加する消臭剤により分解、変質などの不都合が生じず、しかも臭気透過性に優れており、加水分解も起こらない(消臭剤は、水分を吸収しやすいため、ポリエステルのような加水分解し易いポリマーは不适当)ことから、オレフィン系ポリマーが用いられ、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなどの各種ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、エチレン/酢酸ビニル共重合体等が挙げられるが、特にポリプロピレンが好適である。

【0012】また、本発明の複合繊維の鞘成分を構成する融点が $200^\circ\text{C}$ 以上の熱可塑性ポリマーは、複合繊維全体に対して $0.1$ 重量%以上、好ましくは $0.1\sim7$ 重量%、更に好ましくは $1\sim3$ 重量%の抗菌剤と、該鞘成分に対して $0.75\sim10$ 重量%、好ましくは $2\sim8$ 重量%、更に好ましくは $4\sim6$ 重量%の無機微粒子を含有している。

【0013】抗菌剤の含有量が $0.1$ 重量%未満では、十分な抗菌効果が得られず、更には消臭性能を向上させる効果が認められない。一方、抗菌剤を多量に添加しても、抗菌性がほぼ飽和状態に達し、含有量を多くする意味がなく、コスト高となり、経済的に不利となるため、 $7$ 重量%以下とするのが望ましい。また、無機微粒子は、溶融紡糸、延伸時に、鞘成分の熱可塑性ポリマーの分子配向を乱し、マイクロボイドを発現させることにより、外部の臭気、細菌を吸着し易くし、しかも鞘成分における臭気の透過性を高めて、芯成分に含まれている消臭剤への臭気の到達を容易にするものであるが、無機微粒子の添加量が鞘成分に対して $0.75$ 重量%未満で

は、マイクロボイドを発現させるには不十分であり、優れた消臭、抗菌性能が得られない。一方、無機微粒子の添加量が $10$ 重量%を超えると、紡糸、延伸時の断糸が増加するので不适当である。

【0014】更に、本発明の複合繊維においては、芯成分を構成するポリオレフィン系熱可塑性ポリマーは、複合繊維全体に対して $3$ 重量%以上、好ましくは $3\sim10$ 重量%、更に好ましくは $5\sim8$ 重量%の消臭剤を含有している。

【0015】消臭剤の含有量が $3$ 重量%未満では、十分な消臭効果を得ることが困難となる。また、消臭剤を多量に添加しても、その含有量に見合うだけの消臭性能の向上が期待できず、かえってコスト高となり、更には、繊維性能、紡糸生産性の悪化につながるため、 $10$ 重量%以下とするのが望ましい。

【0016】本発明において用いる上記消臭剤、抗菌剤及び無機微粒子には特に制限はなく、従来、繊維に添加混合して用いられている消臭剤、抗菌剤及び無機微粒子を用いることができる。

【0017】なかでも、消臭剤としては、酸化亜鉛と二酸化ケイ素の重量比が $1:3\sim3:1$ 、好ましくは $1:2\sim2:1$ の緊密混合微粒子が好ましく用いられる。この緊密混合微粒子は、透過型電子顕微鏡観察によると、平均一次粒子径が $5\sim30\text{nm}$ 、好ましくは $10\sim20\text{nm}$ 、凝集平均粒子径は $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。凝集平均粒子径が $3\mu\text{m}$ を超えると、溶融紡糸時のバック圧上昇や、断糸の原因となり好ましくない。

【0018】また、抗菌剤としては、銀イオンを有効成分とする、粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の抗菌性微粒子が好ましく用いられる。

【0019】かかる抗菌性微粒子は、銀イオンを固体粒子に担持せしめたもので、該銀イオンの他に、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ヒスマス、カドミウム、クロム、タリウム等のイオンを含有していてもよい。また、固体粒子としては、リン酸ジルコニウム $[\text{Na}_2\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_4]$ のようなジルコニウム類、A型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、T型ゼオライト、高シリカゼオライト、ソーダライト、モルデナイト、アナルサイム、クリノプロライト、イヤバサイト、リオナイトなどのようなゼオライト類、ハイドロキシアパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ のようなアパタイト類等の無機イオン交換体が挙げられる。なかでも、抗菌性、耐変色性、耐洗濯性、銀イオン溶出性などの観点から、リン酸ジルコニウムが好ましい。この抗菌性微粒子の粒子径は、 $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下であり、 $3\mu\text{m}$ を超えると、溶融紡糸時のバック圧上昇や断糸の原因となり好ましくない。

【0020】更に、無機微粒子としては、二酸化チタン、二酸化ケイ素、酸化亜鉛、硫酸バリウム、酸化ジル

コニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム等が挙げられ、なかでも、二酸化チタン、二酸化ケイ素、酸化亜鉛、硫酸バリウムが好ましく、特に二酸化チタン、二酸化ケイ素が好ましく用いられる。無機微粒子の平均粒子径は、分散性の点から、 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $0.7\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。また、製糸性の点から、最大粒子径は、 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $3\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。また、無機微粒子に含まれている粗大粒子の割合は、 $1\%$ 以下、特に $0.5\%$ 以下であることが望ましい。

【0021】上記芯成分と鞘成分との構成比は、芯成分／鞘成分（重量比）が $30/70\sim70/30$ であることが好ましく、特に、 $45/55\sim55/45$ であることが好ましい。 $70/30$ を越えると、鞘成分ポリマーが有する本来の繊維性能が低下し、しかも鞘成分構成ポリマーの破断が発生しやすくなり、紡糸生産性が低下する傾向がある。一方、 $30/70$ 未満では、消臭性能が低下し易い。

【0022】また、本発明の芯鞘型複合繊維においては、芯成分が、繊維軸方向に中空部を有していることが好ましい。この中空部を有していることにより、芯成分の臭気透過性が高まり、消臭効果が更に向上する。この場合、中空率は $5\sim35\%$ であることが好ましい。中空率が $35\%$ を越えると、中空部の破断等が発生し、製糸性が悪化し易い。

【0023】更に、本発明の芯鞘型複合繊維において、鞘成分を構成する融点が $200^\circ\text{C}$ 以上の熱可塑性ポリマーとしてポリエステルを用いた場合は、アルカリ減量加工を施すことにより、鞘成分中のマイクロボイドの形成が更に促進され、臭気、細菌吸着能が一段と向上し、しかも鞘成分の臭気透過性が更に高くなり、消臭、抗菌機能がより一層向上するうえ、マイクロボイドの作用により染色鮮明性が改善されるという効果もある。更に加えて、麻のような清涼感のある風合いを得ることも可能である。

【0024】本発明の芯鞘型複合繊維の鞘成分を構成する融点が $200^\circ\text{C}$ 以上の熱可塑性ポリマー及び／又は芯成分を構成するオレフィン系ポリマーには、必要に応じて、防炎剤、防虫剤、親水化剤、帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。

【0025】本発明の複合繊維は、上記芯成分と鞘成分を用いて、通常用いられる芯鞘型複合紡糸装置又は芯鞘型中空複合紡糸装置により芯鞘型複合繊維又は芯鞘型中空複合繊維を溶融紡糸し、次いで常法により延伸、熱処理することにより製造することができる。

【0026】本発明の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維は、長繊維、紡績糸などの形で織物として、あるいは短繊維の形で不織布、詰綿、紙などとして、消臭、抗菌性、耐洗濯性、耐熱性、耐摩耗性及び染色性が要求される分

野、特に衣料用途やインテリア用途などに用いることができる。

【0027】

【作用】本発明の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維は、抗菌剤と無機微粒子とを含有する融点が $200^\circ\text{C}$ 以上の熱可塑性ポリマーを鞘成分に配し、消臭剤を含有するオレフィン系ポリマーで芯成分を構成している。このように、耐熱性、耐摩耗性及び染色性の劣るオレフィン系ポリマーを、耐熱性、耐摩耗性及び染色性の良好な、ポリエステル、ポリアミドなどの熱可塑性ポリマーで被覆した形をとっているため、本発明の複合繊維の耐熱性、耐摩耗性及び染色性は、従来のオレフィン系ポリマーを鞘成分に配した複合繊維に比較して、大幅に改善される。また、表層部に抗菌剤が集中しているため、外部の細菌に対して、抗菌効果が有効に発現される。

【0028】鞘成分の融点が $200^\circ\text{C}$ 以上の熱可塑性ポリマーにおいては、溶融紡糸、延伸により分子配向性を高め、強度向上をはかる際に、含有されている抗菌剤、無機微粒子が鞘成分の熱可塑性ポリマーの分子配向を乱し、マイクロボイドを発現させることにより、外部の臭気、細菌を吸着し易くし、しかも鞘成分における臭気の透過性を高めて、芯成分に含まれている消臭剤への臭気の到達を容易にする。この効果は、複合繊維をアルカリ減量加工した場合に、マイクロボイドの形成が促進されるため、特に顕著となる。

【0029】一方、芯成分のオレフィン系ポリマーでは、溶融紡糸、延伸の際に、含有されている消臭剤、特に消臭性微粒子がポリマーの分子配向性をミクロ的に阻害し、ポリマーの内部構造を乱すことにより、鞘成分を透過してきた臭気を吸着し易くする。特に、芯成分が、繊維軸方向に中空部を有している場合は、臭気の中空部に入り込み、芯成分に含まれる消臭剤と接触する機会が増大するため、消臭効果が一段と向上する。

【0030】このような鞘成分と芯成分の作用があいまって、抗菌、消臭機能が高められるものである。

【0031】なお、本発明の複合繊維では、鞘成分が、難染色性のオレフィン系ポリマーではなく、ポリエステル、ポリアミド等の熱可塑性ポリマーで構成されているため、それ自体良好な染色性を示すが、更に加えて、含有されている抗菌剤、無機微粒子により熱可塑性ポリマーの分子配向が乱され、マイクロボイドが発現されているので、更に染料が入りやすい構造となっており、染色性が一層改善される。特に複合繊維をアルカリ減量加工した場合は、マイクロボイドの形成が促進されるため、染色性が更に向上し、染色鮮明性も良好となる。

【0032】また、本発明の消臭抗菌性複合繊維では、抗菌剤が鞘成分の熱可塑性ポリマーに、また消臭剤が芯成分のオレフィン系ポリマーに練り込まれているので、洗濯によって脱落することがなく、耐洗濯性にも優れている。

## 【0033】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の性能評価は、下記方法に従って測定したものである。

## 【0034】(1) 抗菌性の測定

測定試料を黄色ブドウ球菌を植種した寒天培地上に置き、37℃で24時間、菌の培養をおこない、試料周辺の黄色ブドウ球菌の生育の有無により抗菌効果を判定した。

## 【0035】(判定)

○：試料周辺での細菌の生育が認められず、ハローが発生する。

【0036】△：試料周辺で若干の細菌の生育が認められると共に、部分的にハローが発生する。

【0037】×：試料周辺で細菌の生育が認められ、ハローが発生しない。

## 【0038】(2) 消臭性の測定

アンモニアの場合、図1に示す装置を用いてアンモニア濃度を測定することにより消臭率を求めた。すなわち、アンモニアセンサ1〔AE-235；東亜電波（株）製〕とイオンメータ3〔IM-IE；東亜電波（株）製〕と記録計4を接続し、密閉した容器5にアンモニアセンサ1を取り付け、容器5内に500ppmとなるよ\*

糸番手：縦糸 55tex×2(2/36.11)

緯糸 74tex×2(2/27.0)

密度：経糸 19本/cm

緯糸 12本/cm

より数：経糸 S470±20/Z490±20/m

緯糸 S410±20/Z550±20/m

平均繊維直径：31±2μm

標準状態における単位面積当たりの質量：185g/m<sup>2</sup>

次いで、試料片をマーチンデール摩擦試験機に取り付けて、押圧荷重9.0±0.2kpaを加え、多方向に摩擦して、毛羽、フィブリルが発生するまでの摩擦回数を測定した。標準摩擦布としては、ポリエチレンテレフタレート繊維(4dex51mm)からなる上記構成の布帛を用い、4枚の試料片についての測定値の平均値を求め、下記の基準により耐摩耗性を判定した。

## 【0044】(判定)

○：摩擦回数500回以上

△：摩擦回数499～201回

×：摩擦回数200回以下

## (4) 耐熱性の測定

上記(3)で織成した布帛から、約20cm<sup>2</sup>の試料片を採取し、170±5℃に加熱したアイロンをこの試料片の上に5分間置いて、繊維の膠着の有無を調べ、下記の基準により耐熱性を判定した。

## 【0045】(判定)

○：繊維の膠着無し。

【0046】×：繊維の膠着有り。

\*うにアンモニアガスを注射器で注入し、その後、測定試料2を容器5内にセットし、2時間放置後、容器5内のアンモニア濃度を測定した。アンモニア濃度の低下率をもって消臭率とした。

【0039】硫化水素の場合、所定容器に、硫化ナトリウム、蒸留水、高濃度塩酸を所定量加え、一定量の硫化水素ガスを発生させ、測定試料を容器中につるし、25℃で24時間放置した後、北川式ガス検知管を用いて容器内の硫化水素ガス濃度を測定した。硫化水素ガス濃度の低下率をもって消臭率とした。

【0040】なお、上記抗菌性、消臭性の測定を洗濯後の試料について行う際の洗濯は、下記の方法により行った。

【0041】すなわち、家庭用電気洗濯機を用い、中性洗剤ニュービーズ(商品名、花王株式会社製)2g/リットルを含有する40℃の水溶液中で5分間洗濯した後、流水洗を2分間行い、脱水し、さらに流水洗を2分間行い、脱水し、乾燥した。繰返し洗濯は、上記操作を繰返し行うことにより実施した。

## 【0042】(3) 耐摩耗性の測定

得られた複合繊維から、下記の布帛を織成し、直径3.8cmの試験片を4枚採取した。

## 【0043】

## 【0047】(5) 染色性の測定

測定試料及び標準試料(ポリエチレンテレフタレート繊維、4dex51mm)を、分散染料(イーストマンブルー)0.02重量%、浴比1:50にて同浴で20分間ボイル染色し、日本電色工業(株)製光電色差計(SZ-Σ80)を用いて、得られた複合繊維のL、a、b値及び同浴で染色した標準試料のL<sub>0</sub>、a<sub>0</sub>、b<sub>0</sub>値を測定し、下記の式から色差(ΔE)を算出した。なお、得られた複合繊維が、標準試料よりも濃色に染色されていた場合は“+”、淡色に染色されていた場合は“-”で表す。

## 【0048】

## 【数1】

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

【0049】この色差(ΔE)の値が大きいかほど染色性が向上していることを示し、下記の基準により判定した。

50 【0050】

◎:  $+2 \leq \Delta E$   
 ○:  $0 < \Delta E < +2$   
 △:  $-2 < \Delta E \leq 0$   
 ×:  $\Delta E \leq -2$

【0051】【実施例1~10、比較例1~4】酸化亜鉛と二酸化ケイ素との混合比率が重量比で2:1の緊密混合微粒子防臭剤〔SZ-100; 鈴木総業(株)製、平均一次粒子径15nm、凝集平均粒子径1 $\mu$ m〕を、

(株)日本製鋼所製の二軸練押出機で、ポリプロピレン系ポリマー〔TG-810; 昭和電工(株)製、メルトインデックス30、融点150℃〕に混練し、SZ-100のマスターチップを作成した。

【0052】このマスターチップを、消臭剤が表1に示す含有量となるようにポリプロピレン系ポリマーTG-810と混合して、芯成分構成ポリマーとした。

【0053】一方、銀イオンと無機イオン交換体(リン酸ジルコニウム)とが結合した銀系無機抗菌剤〔ノバロンAG-300; 東亜合成化学工業(株)製、平均粒子径1 $\mu$ m〕を、極限粘度0.63、融点260℃のポリエチレンテレフタレートに混練し、ノバロンAG-300のマスターチップを作成した。

【0054】同様にして、不活性無機微粒子として、硫

酸バリウム〔堺化学工業(株)製、平均粒子径0.7 $\mu$ m、最大粒子径3 $\mu$ m以下〕を上記ポリエチレンテレフタレートに混練し、硫酸バリウム微粒子マスターチップを作成した。

【0055】この両マスターチップを、抗菌剤と無機微粒子が表1に示す含有量となるように、極限粘度が0.63のポリエチレンテレフタレートと混合して、鞘成分構成ポリマーとした。

【0056】このように調製した芯成分構成ポリマーと鞘成分構成ポリマーを、表1に示す割合で、ノズル孔径0.5mm、孔数450個の芯鞘型複合紡糸用口金から、紡糸温度(芯/鞘=250℃/300℃)、吐出量400g/分、引取速度900m/分で熔融複合紡糸した。

【0057】得られた未延伸糸を、70℃の温水中で2.5倍に延伸した後、125℃で約20分間熱処理し、次いで、51mmの長さで切断して、約4デニールの芯鞘型消臭抗菌性複合短繊維を得た。

【0058】得られた各繊維の抗菌性、消臭性、耐摩耗性、耐熱性及び染色性を評価した結果を表2に示す。

【0059】

【表1】

	複合繊維構成					
	芯成分		鞘成分			芯/鞘 (重量比)
	消臭剤 (重量%)	PP系 ポリマー (重量%)	抗菌剤 (重量%)	無機 微粒子 (重量%)	PET (重量%)	
比較例1	2.0	48.0	2.0	2.5 (5.0)	45.5	50/50
実施例1	3.0	47.0	2.0	2.5 (5.0)	45.5	50/50
実施例2	6.0	44.0	2.0	2.5 (5.0)	45.5	50/50
実施例3	10.0	40.0	2.0	2.5 (5.0)	45.5	50/50
比較例2	6.0	44.0	0	2.5 (5.0)	47.5	50/50
実施例4	6.0	44.0	0.2	2.5 (5.0)	47.3	50/50
実施例5	6.0	44.0	7.0	2.5 (5.0)	40.5	50/50
比較例3	6.0	44.0	2.0	0.3 (0.6)	47.7	50/50
実施例6	6.0	44.0	2.0	2.0 (4.0)	46.0	50/50
実施例7	6.0	44.0	2.0	3.0 (6.0)	45.0	50/50
実施例8	6.0	44.0	2.0	4.5 (9.0)	43.5	50/50
比較例4	6.0	44.0	2.0	5.5 (11.0)	42.5	50/50
実施例9	6.0	19.0	2.0	2.5 (3.3)	70.5	25/75
実施例10	6.0	69.0	2.0	2.5 (10.0)	20.5	75/25
比較例5	—	PET50.0	2.0	防臭剤6.0	42.0	50/50

PET: ポリエチレンテレフタレート

消臭剤: SZ-100

抗菌剤: AC-300

PP系ポリマー: ポリプロピレン系ポリマーTG-810

無機微粒子: 硫酸バリウム、括弧内の数値は、鞘成分に対する含有量を示す。



	消臭性				抗菌性			耐熱性	耐摩耗性	染色性
	アンモニアガス		硫化水素							
	初期 (%)	10回洗濯後 (%)	初期 (%)	10回洗濯後 (%)	初期	5回洗濯後	50回洗濯後			
比較例1	52	48	48	41	○	○	○	○	○	○
実施例1	98	95	91	90	○	○	○	○	○	○
実施例2	≥99	98	96	93	○	○	○	○	○	○
実施例3	≥99	≥99	≥99	98	○	○	○	○	○	○
比較例2	≥99	98	94	91	×	×	×	○	○	○
実施例4	≥99	97	96	94	○	○	△	○	○	○
実施例5	≥99	98	98	96	○	○	○	○	○	○
比較例3	82	78	78	75	○	○	△	○	○	△
実施例6	98	95	93	91	○	○	○	○	○	○
実施例7	≥99	97	95	93	○	○	○	○	○	○
実施例8	≥99	≥99	≥99	97	○	○	○	○	○	●
比較例4	≥99	≥99	≥99	≥99	○	○	○	○	○	●
実施例9	98	94	93	90	○	○	○	○	○	○
実施例10	≥99	98	≥99	98	○	○	○	○	△	○
比較例5	≥99	98	94	91	○	○	○	×	×	×

【0061】表2の結果から明らかなように、本発明の芯鞘型複合繊維（実施例1～10）は消臭性、抗菌性共に良好で、それらの耐洗濯性も優れているが、消臭剤の含有量が少ない場合（比較例1）は、消臭性能が不十分であり、また、抗菌剤を含まない場合（比較例2）は、抗菌性がない。更に、無機微粒子の含有量が少ない場合（比較例3）は、消臭性が劣り、抗菌性、染色性もやや不良となる。また、無機微粒子の含有量が多い場合（比較例4）では、消臭性、抗菌性共に良好で、染色性も著しく向上するが、紡糸、延伸時の断糸が増加する。

【0062】なお、芯成分と鞘成分の重量比（芯成分：鞘成分）が30：70未満の場合（実施例9）は、防臭性能がやや低下し、70：30を超える場合（実施例10）は、繊維性能、耐摩耗性がやや劣り、紡糸中の断糸も若干多くなる。

【0063】【比較例5】実施例2で用いた消臭剤（SZ-100）のマスターチップ及び抗菌剤（ノバロンAG-300）のマスターチップを、消臭剤が複合繊維全体に対して6.0重量%、抗菌剤が複合繊維全体に対して2.0重量%となるように、プロピレン系ポリマーTG-810と混合して、鞘成分構成ポリマーとした。

【0064】一方、芯成分構成ポリマーとしては、極限

30 粘度0.63のポリエチレンテレフタレートを使用し、鞘成分構成ポリマーと共に、50：50の重量比で、ノズル孔径0.5mm、孔数450個の紡糸口金から、紡糸温度（芯／鞘＝300℃／250℃）、吐出量400g／分、引取速度900m／分で溶融紡糸した。

【0065】次いで、実施例2と同じ条件で延伸、熱処理、切断して、SZ-100とノバロンAG-300とが鞘成分のプロピレン系ポリマーに練り込まれた芯鞘型複合短繊維を得た。

40 【0066】結果は表2に示す通りであり、消臭性、抗菌性には優れているが、耐熱性、耐摩耗性及び染色性に劣るものであった。

【0067】【実施例11～20、比較例6～9】実施例1～10、比較例1～4において、芯鞘型中空複合紡糸用口金を用い、芯成分が繊維軸方向に中空部（中空率20%）を有する芯鞘型中空複合短繊維を作成した（複合繊維構成は表3に示す通り）。

【0068】結果は表4に示す通りであり、実施例1～10、比較例1～4の場合と同じ傾向が認められ、特に、芯鞘型中空複合繊維とすることにより、消臭効果が一層向上した。

【0069】

【表3】

	複合繊維構成					
	芯成分		鞘成分			芯/鞘 (重量比)
	消臭剤 (重量%)	PP系 ポリマー (重量%)	抗菌剤 (重量%)	無機 微粒子 (重量%)	PET (重量%)	
比較例6	2.0	48.0	2.0	2.5 (5.0)	45.5	50/50
実施例11	3.0	47.0	2.0	2.5 (5.0)	45.5	50/50
実施例12	6.0	44.0	2.0	2.5 (5.0)	45.5	50/50
実施例13	10.0	40.0	2.0	2.5 (5.0)	45.5	50/50
比較例7	6.0	44.0	0	2.5 (5.0)	47.5	50/50
実施例14	6.0	44.0	0.2	2.5 (5.0)	47.3	50/50
実施例15	6.0	44.0	7.0	2.5 (5.0)	40.5	50/50
比較例8	6.0	44.0	2.0	0.3 (0.6)	47.7	50/50
実施例16	6.0	44.0	2.0	2.0 (4.0)	46.0	50/50
実施例17	6.0	44.0	2.0	3.0 (6.0)	45.0	50/50
実施例18	6.0	44.0	2.0	4.5 (9.0)	43.5	50/50
比較例9	6.0	44.0	2.0	5.5 (11.0)	42.5	50/50
実施例19	6.0	19.0	2.0	2.5 (3.3)	70.5	25/75
実施例20	6.0	69.0	2.0	2.5 (10.0)	20.5	75/25

PET: ポリエチレンテレフタレート

消臭剤: SZ-100

抗菌剤: AC-300

PP系ポリマー: ポリプロピレン系ポリマーTG-810

無機微粒子: 炭酸バリウム、括弧内の数値は、鞘成分に対する含有量を示す。

中空率: いずれも20%

【0070】

【表4】

	消臭性				抗菌性			耐熱性 耐摩耗性 染色性		
	アンモニアガス		硫化水素							
	初期 (%)	10回 洗濯後 (%)	初期 (%)	10回 洗濯後 (%)	初期	5回 洗濯後	50回 洗濯後			
比較例6	53	49	44	41	○	○	○	○	○	○
実施例11	≥99	97	95	94	○	○	○	○	○	○
実施例12	≥99	≥99	≥99	97	○	○	○	○	○	○
実施例13	≥99	≥99	≥99	≥99	○	○	○	○	○	○
比較例7	≥99	97	95	98	×	×	×	○	○	○
実施例14	≥99	98	98	96	○	○	△	○	○	○
実施例15	≥99	≥99	≥99	97	○	○	○	○	○	○
比較例8	84	81	80	77	○	○	△	○	○	△
実施例16	≥98	97	96	93	○	○	○	○	○	○
実施例17	≥99	≥99	98	95	○	○	○	○	○	○
実施例18	≥99	≥99	≥99	≥99	○	○	○	○	○	●
比較例9	≥99	≥99	≥99	≥99	○	○	○	○	○	●
実施例19	≥99	96	96	93	○	○	○	○	○	○
実施例20	≥99	98	≥99	97	○	○	○	○	△	○

【0071】〔実施例21～26〕実施例12において、表5に示すように中空率を種々変更して、芯鞘型中空複合短繊維を作成した。結果は表5に示す通りであり、中空率が大きくなるにつれて、消臭効果も大きくなるが、中空部の破断も多くなる傾向が認められた。

【0072】〔実施例27、28〕実施例2で得た芯鞘型複合短繊維及び実施例12で得た芯鞘型中空複合繊維

に、NaOH1%、95℃、20分間処理の条件下でアルカリ減量加工を施した。結果は表5に示す通りであり、鞘成分においてミクロボイドの形成が促進され、消臭性能、染色性が更に向上し、特に、染色鮮明性が著しく改善された。

【0073】

【表5】

	中空率 (%)	消臭性				抗菌性		耐熱 性	耐摩 耗性	染色 性
		アンモニアガス		硫化水素						
		初期 (%)	10 回洗 濯後 (%)	初期 (%)	10 回洗 濯後 (%)	5回 洗濯 初期 後	50 回洗 濯後			
実施例21	4	≧99	98	97	94	○	○	○	○	○
実施例22	6	≧99	≧99	98	95	○	○	○	○	○
実施例23	10	≧99	≧99	≧99	97	○	○	○	○	○
実施例24	25	≧99	≧99	≧99	≧99	○	○	○	○	○
実施例25	33	≧99	≧99	≧99	≧99	○	○	○	○	○
実施例26	37	≧99	≧99	≧99	≧99	○	○	○	○	○
実施例27	0	≧99	≧99	98	96	○	○	○	○	●
実施例28	20	≧99	≧99	≧99	≧99	○	○	○	○	●

【0074】〔実施例29〕酸化亜鉛と二酸化ケイ素との混合比率が重量比で2：1の緊密混合微粒子防臭剤〔SZ-100；鈴木総業製、平均一次粒子径15nm、凝集平均粒子径1μm〕を、（株）日本製鋼所製の二軸練押出機で、ポリプロピレン系ポリマー〔TG-810；昭和電工（株）製、メルトインデックス30、融点150℃〕に混練し、SZ-100のマスターチップを作成した。

【0075】このマスターチップを、消臭剤の含有量が複合繊維全体に対して6.0重量%となるようにポリプロピレン系ポリマーTG-810と混合して、芯成分構成ポリマーとした。

【0076】一方、銀イオンと無機イオン交換体（リン酸ジルコニウム）とが結合した銀系無機抗菌剤〔ノバロンAG-300；東亜合成化学工業（株）製、平均粒子径1μm〕を、極限粘度1.34、融点235℃のナイロン6に混練し、ノバロンAG-300のマスターチップを作成した。

【0077】同様にして、不活性無機微粒子として、硫酸バリウム〔堺化学工業（株）製、平均粒子径0.7μm〕を上記ナイロン6に混練し、硫酸バリウム微粒子マスターチップを作成した。

【0078】この両マスターチップを、抗菌剤の含有量が複合繊維全体に対して2.0重量%、無機微粒子の含有量が複合繊維全体に対して10重量%となるように、極限粘度が1.34のナイロン6と混合して、鞘成分構成ポリマーとした。

【0079】このように調製した芯成分構成ポリマーと鞘成分構成ポリマーを、50：50の重量割合で、ノズル孔径0.5mm、孔数450個の芯鞘型複合紡糸用口金から、紡糸温度（芯／鞘＝250℃／280℃）、吐出量400g／分、引取速度900m／分で溶融複合紡

糸した。

20 【0080】得られた未延伸糸を、55℃で2.5倍に延伸した後、120℃で約15分間熱処理し、次いで、51mmの長さ切断して、約4デニールの芯鞘型消臭抗菌性複合短繊維を得た。

【0081】得られた複合繊維のアンモニアガスに対する消臭性は、初期が99%以上、10回洗濯後が97%、硫化水素に対する消臭性は、初期が94%、10回洗濯後が92%であり、抗菌性は、初期、5回洗濯後、50回洗濯後共、○であった。また、耐熱性、耐摩耗性、染色性は、いずれも○であった。

30 【0082】〔実施例30〕実施例29において、芯鞘型中空複合紡糸用口金を用い、芯成分が繊維軸方向に中空率20%の中空部を有する芯鞘型中空複合短繊維を作成した。

【0083】得られた複合繊維のアンモニアガスに対する消臭性は、初期、10回洗濯後共に99%以上、硫化水素に対する消臭性は、初期が97%、10回洗濯後が95%であり、抗菌性は、初期、5回洗濯後、50回洗濯後共、○であった。また、耐熱性、耐摩耗性、染色性は、いずれも○であった。

40 【0084】

【発明の効果】本発明の芯鞘型消臭抗菌性複合繊維は、優れた消臭性、抗菌性を有し、かつ高い洗濯耐久性を有すると共に、耐熱性、耐摩耗性、染色性にも優れており、衣料用途などのように、消臭、抗菌性能に加えて、アイロン掛けに耐えること、摩耗し難いこと及び濃色に染色できることが要求される分野に使用するのに適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明繊維の評価に使用する消臭性能測定装置を示す概略側面図である。

(12)

特開平9-13225

21

22

【符号の説明】

1 センサ

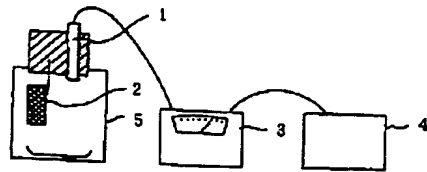
2 測定試料

\* 3 イオンメータ

4 記録計

\* 5 容器

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

D 0 1 D 5/34

D 0 1 F 1/10

8/14

識別記号

片内整理番号

F I

D 0 1 D 5/34

D 0 1 F 1/10

8/14

技術表示箇所

Z